

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. ОБЗОР МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Витебский государственный медицинский университет

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Скорость любой химической реакции зависит от условий, в которых она протекает: от концентрации реагентов, давления, температуры, наличия катализатора или излучения. Одни реакции протекают практически мгновенно (например, нейтрализация кислоты основанием), другие при обычных условиях идут настолько медленно, что заметные изменения концентраций реагентов наблюдаются лишь через несколько лет (например, взаимодействие водорода с кислородом с образованием воды в отсутствие катализатора). При этом существует множество реакций, протекающих с вполне измеримыми скоростями в обычных условиях. Химическая кинетика занимается определением скоростей химических реакций и изучением их механизма. Во всех кинетических исследованиях фигурируют время и промежуточные продукты (вещества, образующиеся на промежуточных стадиях реакции). Этим они отличаются от исследований систем в условиях химического равновесия, когда рассматриваются только начальное и конечное состояния реагентов [3, 7].

В одном кинетическом эксперименте нередко участвуют одновременно две или несколько реакций, при этом их скорости могут зависеть от наличия загрязнений и следов катализаторов. В результате получаемые данные бывают плохо воспроизводимыми, что затрудняет их интерпретацию. Если с термодинамической точки зрения из одних и тех же исходных веществ возможно образование разных продуктов, следует подбором концентрации реагентов, температуры и специфического катализатора добиться, чтобы протекала именно та реакция, которая интересует исследователя. Скорость реакций обычно определяют при постоянной температуре, лучше при двух и более ее значениях, используя один или несколько высокоточных термостатов [7].

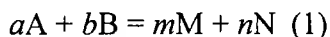
Измерение скоростей реакций. Скорости реакций измеряют разными способами. Можно отбирать пробы из термостатируемого реактора через строго определенные интервалы времени либо замедлять или полностью останавливать реакцию (быстрым охлаждением реактора или каким-либо иным способом) и анализировать пробы титрованием или другими аналитическими методами. Иногда одновременно запускают несколько идентичных реакций, а затем последовательно останавливают их быстрым охлаждением и анализируют продукты [1, 2, 3].

Если один из реагентов или продуктов реакции обладает оптической активностью, то следят за его концентрацией с помощью поляриметра. Аналогично, если изменение концентрации реагента или продукта реакции либо их обоих сопровождается изменением электропроводности, для кинетических измерений используют электрические методы. Иногда концентрацию одного из реагирующих веществ определяют, измеряя оптическую плотность раствора при определенной длине волны и используя закон Ламберта – Бера. Скорость реакции можно рассчитать исходя из данных об изменении давления или объема в газофазной системе либо объема газа, выделяющегося в ходе реакции. В случае газофазных реакций, протекающих в потоке, в реактор иногда вводят катализатор или повышают температуру, чтобы ускорить процесс. Входные и выходные трубки в таких системах делают достаточно малыми, чтобы газы поступали в реактор и выходили из него как можно быстрее и в области с неконтролируемым градиентом температуры находились непродолжительное время. Время нахождения газов в реакторе (время протекания реакции) определяют исходя из объема газов, проходящих через реактор в 1 с, отнесенного к объему реактора. Если общее число молекул в ходе реакции изменяется, то оценить время

становится довольно трудно. В проточных системах используются большие количества реагентов и получаются большие количества продуктов, что облегчает моделирование соответствующих химических процессов в промышленных масштабах [6, 7].

Скорость реакции можно определить по уменьшению концентрации исходных веществ или по увеличению концентрации продуктов. Скорость уменьшения концентрации исходного вещества равна $-dC/dt$, а скорость увеличения концентрации продукта равна dC/dt , где C – концентрация, t – время. Концентрацию обычно измеряют в единицах молярности (моль/л), время – в секундах [1, 2, 6].

Порядок реакции. Порядок реакции – это эмпирическая величина, равная сумме показателей степеней, с которыми концентрации реагентов входят в выражение для скорости реакции. Так, для реакции



скорость уменьшения концентрации C реагента A можно представить в виде

$$\text{Скорость} = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^a C_B^b \quad (2)$$

где C_A и C_B – концентрации исходных веществ A и B соответственно. Порядок реакции в этом случае равен $a + b$.

Коэффициент пропорциональности k , входящий в уравнение, называется константой скорости. Он равен скорости реакции при единичных концентрациях реагентов.

Реакции первого порядка. Если скорость реакции зависит от концентрации только одного реагента в первой степени, то выражение для скорости принимает вид

$$\text{Скорость} = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (3)$$

О такой реакции говорят, что она является реакцией первого порядка.

Чтобы найти зависимость концентрации от времени, нужно проинтегрировать уравнение (3). Разделив переменные и проинтегрировав, получим

$$-\ln C = kt + \text{const}$$

где \ln – натуральный логарифм. Или, перейдя к десятичным логарифмам:

$$\lg C = -\frac{k}{2.303} \cdot t - \frac{\text{const}}{2.303} \quad (4)$$

График зависимости $\lg C$ от t является прямой с тангенсом угла наклона $-s$, равным $-k/2,303$. Отсюда

$$k = 2,303s \quad (5)$$

Зная k и концентрацию C при данном t , можно найти константу интегрирования (const) и рассчитать концентрацию для любого момента времени. Константу интегрирования можно также определить из координат точки пересечения прямой с осью $\lg C$ при $t = 0$ (рис. 1).

Уравнение (3) можно проинтегрировать в пределах от C_1 до C_2 , равных концентрациям реагента в моменты времени t_1 и t_2 :

$$-\int_{C_1}^{C_2} \frac{dC}{C} = k \int_{t_1}^{t_2} dt \quad (6)$$

Отсюда

$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \times \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (7)$$

Размерность k равна t^{-1} .

Если в начальный момент времени ($t_1 = 0$) $C_1 = C_0$, то концентрация C в любой момент времени t в соответствии с уравнением (2) будет равна

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (8)$$

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (9)$$

Уравнение (1) можно записать в другом виде, приняв, что a – это начальное количество реагента, x – его количество, прореагировавшее за время t . Тогда $(a - x)$ равно количеству реагента, оставшемуся через время t , и уравнение реакции примет вид

$$-\frac{dC}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (10)$$

Разделив переменные и проинтегрировав, получим

$$-\ln(a-x) = kt + \text{const} \quad (11)$$

отсюда при $t = 0$, $x = 0$ и $\text{const} = -\ln a$

$$-\ln(a-x) + \ln a = kt \quad (12)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad (13)$$

Часто представляет интерес характеристическая величина $t_{1/2}$ – время полупревращения реакции, т.е. время, за которое концентрация исходного вещества уменьшается вдвое. При $x = (1/2)a$ и $t = t_{1/2}$ из уравнения (3) получим

$$k = \frac{2.303}{t_{1/2}} \lg \frac{a}{a - 1/2 a} \quad (14)$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{k} \lg \frac{a}{1/2 a} = \frac{0.693}{k} \quad (15)$$

Это соотношение иллюстрирует важную особенность реакций первого порядка: время, за которое количество вещества уменьшается вдвое, не зависит от его количества в момент начала реакции и в любой данный момент реакции.

Если известна константа скорости k , можно рассчитать количество вещества, прореагировавшего к данному моменту времени, или определить, за какое время прореагирует данное количество вещества.

Уравнению первого порядка следуют многие химические реакции. Например, пентаоксид азота, растворенный в тетрахлориде углерода, разлагается при температуре 45°C в строгом соответствии с уравнением реакции первого порядка.

Реакции второго порядка. Когда скорость реакции пропорциональна квадрату концентрации одного реагента или концентрациям каждого из двух реагирующих веществ в первой степени, мы имеем дело с реакцией второго порядка. В дифференциальной форме выражения для скорости такой реакции имеют вид

$$\text{Скорость} = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad (16)$$

и

$$\text{Скорость} = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B \quad (17)$$

Пусть a – начальное количество молей в 1 л реагента А, x – число его молей в 1 л, прореагировавшее за время t ; тогда скорость реакции будет равна

$$dx/dt = k(a-x)^2 \quad (18)$$

или

$$dx/(a-x)^2 = kdt \quad (19)$$

Проинтегрировав, получим

$$1/(a-x) = kt + \text{const} \quad (20)$$

Поскольку $x = 0$ при $t = 0$, константа $\text{const} = 1/a$. Отсюда

$$1/(a-x) = kt + 1/a \quad (21)$$

и

$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{x}{a(a-x)} \right] \quad (22)$$

Если a и b – начальные количества веществ А и В реагентов в 1 л раствора соответственно и если за время t прореагировало x молей этих реагентов в 1 л, то, проинтегрировав соответствующее уравнение для скорости реакции, можно найти выражение для константы скорости:

$$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \cdot \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (23)$$

Размерность k – л/(моль·с). Численное значение k можно найти, подставив концентрации и время в уравнение (4) либо построив графики зависимости $\lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ или $\lg \frac{(a-x)}{(b-x)}$ от времени.

Умножение наклона полученной таким образом прямой на $2,303/(a-b)$ дает k .

Реакции третьего порядка. Скорость реакции третьего порядка может зависеть от концентрации одного реагента в третьей степени, либо концентрации одного реагента во второй степени и второго реагента в первой степени, либо от концентрации каждого из трех реагентов в первой степени. Так,

$$\text{Скорость} = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^3 \quad (24)$$

или

$$dx/dt = k(a-x)^3 \quad (25)$$

Разделение переменных и интегрирование дают

$$\frac{1}{2} (a-x)^2 = kt + \text{const} = kt + \frac{1}{2} a^2 \quad (26)$$

или

$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right] \quad (27)$$

Здесь размерность k – л²/(моль²·с).

Реакции нулевого порядка. Скорость реакций нулевого порядка не зависит от концентраций реагентов и определяется другими лимитирующими факторами, например площадью поверхности катализатора (в реакциях гетерогенного катализа) или поглощением света (в фотохи-

мических реакциях). Уравнение для скорости такой реакции в дифференциальной форме имеет вид

$$-dC/dt = k \quad (28)$$

или, выраженное через концентрацию x продукта,

$$dx/dt = k \quad (29)$$

Проинтегрировав, получим

$$x = kt + const \quad (30)$$

Значению $x = 0$ соответствует $t = 0$, откуда константа $const = 0$ и

$$x = kt \quad (31)$$

В величину k могут входить различные константы, например интенсивность света, концентрация насыщенного раствора или пара. Размерность k – моль/(л·с).

Реакции n -го порядка. В общем случае для реакции порядка n при $n > 1$ связь между концентрацией и временем для конечного времени наблюдения описывается уравнением

$$\left[\frac{1}{n-1} \right] \times \left[\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right] = kt \quad (32)$$

где C – концентрация реагента в момент времени t , C_0 – начальная концентрация. График зависимости $1/(C^{n-1})$ от t представляет собой прямую с наклоном $(n-1)k$. Размерность k – (моль/л)¹⁻ⁿ/с.

Реакции не всегда имеют целочисленный порядок. Показатели степени при концентрациях в выражении для скорости часто являются дробными. Однако и в этом случае порядок реакции равен сумме показателей степеней. Например, для реакции, скорость которой равна

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^{0,7}C_B^{1,8} \quad (33)$$

порядок $n = 0,7 + 1,8 = 2,5$.

Часто порядок реакции, определяемый экспериментально, не соответствует порядку, который следует из стехиометрического уравнения реакции. Большинство химических реакций, являющихся сложными, включает две или несколько стадий, протекающих одновременно, что приводит к более сложным выражениям для скорости [7].

Определение порядка реакции. Подстановка в формулы. Если k остается постоянной при подстановке значений концентрации и времени в уравнение скорости реакции, значит, порядок реакции, задаваемый уравнением, верен. Если же расчеты не согласуются с экспериментальными данными, то реакция иного порядка, чем предполагалось.

Графический метод. Для определения порядка реакции можно прибегнуть к графическому представлению функций, описывающих зависимость концентрации от времени. Если при построении зависимости C от t получается прямая, это означает, что реакция – нулевого порядка. Если зависимость $\lg C$ от t линейна, имеет место реакция первого порядка. При условии, что начальная концентрация всех реагентов одинакова, реакция имеет второй порядок, если линейным является график зависимости $1/C$ от t , и третий – в случае линейности зависимости $1/C^2$ от t .

Определение времени полупревращения. Для реакции первого порядка время, за которое прореагирует определенная часть реагента (например, половина), не зависит от начальной концентрации (см. выше),

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad (34)$$

Для реакции второго порядка при равенстве начальных концентраций обоих реагентов, время, за которое прореагирует половина вещества, обратно пропорционально начальной кон-

центрации этого вещества. Из приведенного выше выражения для константы скорости реакции второго порядка получаем

$$k = \frac{1}{t_{1/2} C} \quad (35)$$

или

$$t_{1/2} = 1/kC \quad (36)$$

Изменение соотношения между реагентами. Если выражение для скорости представить как

$$\frac{dx}{dt} = k C_A^a C_B^b C_C^c \dots \quad (37)$$

где $C_A, C_B, C_C \dots$ – концентрации участвующих в реакции веществ А, В и С..., а $a, b, c \dots$ – соответствующие показатели степени в уравнении для скорости, то порядок реакции n можно определить, увеличив вдвое значение C_A без изменения C_B и C_C и экспериментально определив величину $\Delta x/\Delta t$ для C_A и $2C_A$. Так, если $(\Delta x/\Delta t)_{2C_A}$ – скорость при концентрации $2C_A$, а $(\Delta x/\Delta t)_{C_A}$ – скорость при концентрации C_A , то, взяв отношение этих двух величин, получим

$$\frac{(\Delta x/\Delta t)_{2C_A}}{(\Delta x/\Delta t)_{C_A}} = \frac{k 2^a C_A^a C_B^b C_C^c}{k C_A^a C_B^b C_C^c} = 2^a \quad (38)$$

Предположим, что наблюдаемое отношение

$$(\Delta x/\Delta t)_{2C_A} / (\Delta x/\Delta t)_{C_A} \quad (39)$$

равно 4; тогда $a = 2$ и реакция является реакцией второго порядка относительно реагента А. Если это отношение равно 2, то $a = 1$ и имеет место реакция первого порядка относительно того же реагента. Аналогичным образом определяют b, c и т.д.

Добавление избытка реагентов. Добавив в реакционную смесь в большом избытке все реагирующие вещества, кроме одного, можно определить порядок реакции по этому реагенту, т.е. показатель степени, с которым концентрация данного реагента входит в уравнение скорости. Таким же образом определяют порядок реакции по каждому реагенту.

Показатель степени для концентрации реагента А, не находящегося в избытке, устанавливают по графику зависимости dC_A/dt от $\ln C_A$ согласно уравнению

$$-\ln \frac{dC_A}{dt} = \ln k^n + a \ln C_A \quad (40)$$

Наклон полученной прямой равен a . Константа k^n является произведением константы скорости на концентрации реагентов, находящихся в избытке, взятые в соответствующих степенях [3, 7].

Молекулярность реакции определяется числом молекул, участвующих в одномоментном акте химического превращения. Реакции бывают моно-, би-, три-, молекулярными. Порядок реакции и ее молекулярность не всегда можно предсказать исходя из стехиометрии реакции; для этого нужно провести кинетические измерения. В некоторых случаях порядок и молекулярность реакции, определенные исходя из ее стехиометрии, совпадают.

Мономолекулярной называется такая реакция, в которой лимитирующей стадией является превращение одной молекулы, например распад ее на составляющие (диссоциация молекул иода $I_2 = 2I$) или превращение в другую молекулу в результате внутримолекулярной перестройки.

Бимолекулярная реакция – это взаимодействие двух молекул (например, молекулярного водорода с молекулярным иодом, $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$). Реакция, протекающая одновременно с участием трех молекул, называется тримолекулярной. Поскольку вероятность столкновения сразу трех молекул, да еще в правильной взаимной ориентации, очень мала, такие реакции происходят редко.

Температурные коэффициенты скоростей реакций. В диапазоне температур, близких к комнатной, скорость многих реакций удваивается или утраивается при повышении температуры на каждые 10°C . Аррениус предложил следующее уравнение, описывающее зависимость константы скорости реакции от температуры:

$$k = s \exp(-\Delta H_a/RT) \quad (41)$$

Предэкспоненциальный множитель s называется аррениусовским частотным фактором и в бимолекулярной реакции определяется частотой столкновений молекул, которые имеют подходящую ориентацию для того, чтобы вступить в химическое взаимодействие, ΔH_a – теплота (или энтальпия) активации, R – универсальная газовая постоянная [$1,987 \text{ кал}/(\text{град} \cdot \text{моль})$], если ΔH_a выражается в $\text{кал}/\text{моль}$. ΔH_a равна кинетической энергии, которой должны обладать сталкивающиеся частицы, чтобы преодолеть их взаимное отталкивание и образовать продукты.

Уравнение Аррениуса можно записать в дифференциальной форме:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H_a}{RT^2} \quad \text{или} \quad d \ln k = \frac{\Delta H_a}{R} \times \frac{dT}{T^2} \quad (42)$$

Интегрирование в предположении, что ΔH_a не зависит от T , дает

$$\ln k = -\frac{\Delta H_a}{R} \times \frac{1}{T} + \text{const} = -\frac{\Delta H_a}{R} \times \frac{1}{T} + \ln s \quad (43)$$

откуда

$$k = s \exp(-\Delta H_a/RT) \quad (44)$$

Интегрирование в предположении независимости ΔH_a от T дает

$$\int_{k_1}^{k_2} d \ln k = \frac{\Delta H_a}{R} \times \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (45)$$

или

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta H_a}{R} \times \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] = \frac{\Delta H_a}{R} \times \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (46)$$

Из уравнения (43) следует, что график зависимости $\ln k$ от $1/T$ является прямой с наклоном $-\Delta H_a/R$, откуда ΔH_a можно определить как $-R\Delta s$ (где s – тангенс наклона прямой). Используя данное значение ΔH_a и значение k при одной температуре, можно найти частотный фактор и затем рассчитать k при любой другой температуре из температурного диапазона, в котором сохраняется постоянной величина ΔH_a . Член $\ln s$ в уравнении Аррениуса можно также определить графически, экстраполяцией графика зависимости $\ln k$ от $1/T$ к $1/T = 0$. В этой точке $\ln k = \ln s$.

Экспоненциальный член $\exp(-\Delta H_a/RT)$ в уравнении (44) равен доле молекул с энтальпией $\geq \Delta H_a$, т.е. молекул, обладающих достаточной энергией, чтобы вступить в реакцию. Для бимолекулярных реакций аррениусовский частотный фактор можно представить как число столкновений в единицу времени в единице объема между молекулами, имеющими нужную ориентацию. Таким образом, k определяется числом столкновений химически активных и ориентированных нужным образом молекул.

В рамках теории абсолютных скоростей реакций (или термодинамической теории) частотный фактор можно представить как

$$s = \chi \frac{kT}{h} \times e^{(-\Delta S_a/R)} \quad (47)$$

где χ – трансмиссионный коэффициент, представляющий собой долю молекул, энергия которых превышает энергетический барьер на пути перехода от реагентов к продуктам, k – константа Больцмана, h – постоянная Планка, ΔS_a – энтропия активации на моль реагента. ΔS_a является мерой относительного числа степеней свободы молекул в активированном и исходном состояниях (т.е. числа независимых типов колебаний и вращений).

Для некоторых мономолекулярных газофазных реакций распада активированный комплекс настолько близок по своей структуре к исходным реагентам, что изменение энтропии очень мало, т.е. ΔS_a можно принять равным нулю. В этих случаях $e^{(-\Delta S_a/R)} = 1$, и если $\chi = 1$, то константа скорости реакции определяется выражением

$$k = \frac{RT}{Nh} \times e^{(-\Delta H_a/RT)} \quad (48)$$

При 27° С (300 К)

$$\frac{RT}{Nh} = \frac{8,3 \cdot 10^7 \cdot 300}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,6 \cdot 10^{-27}} = 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \quad (49)$$

(N – число Авогадро). Отсюда получаем приближенное уравнение для мономолекулярных реакций:

$$k = 10^{13} \exp(-\Delta H_a/RT) \quad (50)$$

и менее точное уравнение для бимолекулярных реакций:

$$k = 10^{10} \exp(-\Delta H_a/RT) \quad (51)$$

где 10^{10} в первом приближении равно числу столкновений молекул при комнатной температуре, если концентрации выражены в моль/л [3, 7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. – М., 1981. – 552 С.
2. Марк Г., Рехниц Г. Кинетика в аналитической химии. – М., 1972. – 368 С.
3. Перес-Бендито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. – М., 1991. – 395 С.
4. Тикавый В.Ф. Полимерное строение неорганических соединений. – Мн., 1985. – 95 С.
5. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. – М., 1987. – 408 С.
6. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. – М., 1980. – 422 С.
7. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. – М., 1983. – Основы химической кинетики. – М., 1983. – 528 С.

SUMMARY

This scientific review describes the basic kinetic methods of research. The most common mathematical models revealing laws passing of chemical processes are given.